

AN 119 1170190 CA  
 TI Orientation nonlinear optical material containing carboxylic acid  
 derivative and its manufacture  
 IN Takeya, Yutaka; Okamoto, Naomichi; Sugihara, Okinari  
 PA Teijin Ltd. Japan  
 SC Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 6 pp  
 CODEN: JPNKQAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 PAN.CNT 1  
 PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE  
 -----  
 PI JP 05173206 A2 19930713 JP 1991-354458 19911120  
 OS MARPAT 119:1170190  
 AB The device consists of carboxylic acid derivs. R1Ar1-CH=CH-nCH=CN(CN)COB  
 whose dipole moment direction is oriented in the thickness direction in a  
 film (n = C-C; Ar1 = C6-14 arom. group; R1 = R2R3N, its hydrogen halide  
 salt, R4O, PBS, CN, CO2R6, OCOT, CONR8R9, NR1OCOR11, R12; R2-12 = C1-8  
 alkyl, R4O, PBS, CN, CO2R6, OCOT, CONR8R9, NR1OCOR11, R12; R2-12 = C1-8  
 hydrocarbonyl, H; B = OH, OR13, NHRI4; R13-14 = C1-12 hydrocarbonyl). The  
 hydrocarbonyl device is manufd. by applying d.c. elec. field the carboxylic acid  
 deriv.-supported film at 40-200 degree. to orient dipole moment to the  
 thickness direction. The device consisting of 4-dimethylaminophenyl-2-  
 cyanopentadienoic acid hydrochloric acid salt showed good orientation.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(22) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173206

43 公開日 平成5年(1993)7月12日

(51) Int.Cl.  
G 02 F 1/35

識別記号  
504  
寺内整理番号  
7246-2K

F1

技術表示箇所

査査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-354458

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(22) 出願日 平成3年(1991)12月20日

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 両本 尚道

静岡県浜松市増楽町2578

(72) 発明者 杉原 賢浩

静岡県浜松市木戸町6115-501

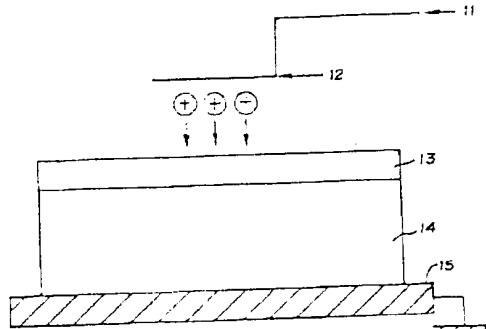
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 配向非線形光学素子

(57) 【要約】

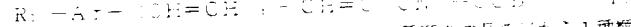
【目的】 入射させるレーザ光の波長を変化させる第二高調波発生現象を中心とする非線形光学現象が顕著である、コロナ放電でポリマー担持体中の双極子の配向が揃ったカルボン酸誘導体のフィルム状の非線形光学材料とその製造方法。

【構成】  $\text{CH}=\text{CH}$ 二重結合連鎖を主骨格に含む、シアノカルボン酸誘導体のポリオレフィンフィルム中の配向の増強と、それに伴う第二高調波の発生効率の向上した現象に関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 本線形光学特性を発現する化合物が膜厚方向に含有されており、かつ当該化合物が該膜厚方向に双極子モーメントの方向が該膜厚方向に配向<sup>\*</sup> なことにおいて双極子モーメントの方向が該膜厚方向に配向<sup>\*</sup>



左側では、0、1または2を表す。Aは炭素数2～14の芳香族基を表す。R<sub>1</sub>は、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>にて表されるアミノ基及び、そのハロゲン化水素基、R<sub>5</sub>、-C(=O)-で表されるエーテル基、R<sub>6</sub>、-S-で表されるチオエーテル基、シアノ基、-COOR<sub>7</sub>または-O-C(=O)-R<sub>7</sub>で表されるエカルボ基、-CONH<sub>2</sub>、R<sub>8</sub>、-NH<sub>2</sub>-CO-R<sub>9</sub>で表されるアミド基、-R<sub>10</sub>で表される炭化水素基（R<sub>10</sub>は、同一または異なる炭素数1～8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す）から選ばれる官能基であり、R<sub>10</sub>は、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>R<sub>11</sub>、-CH(R<sub>12</sub>)<sub>2</sub>で表されるカルボン酸及び、アミド、エカルボの官能基である。（R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>はそれぞれ、同一または異なり、炭素数1から炭素数12の1価の炭化水素基を表す）で表されるカルボン酸誘導体であることを特徴とする配向非線形光学素子。

【請求項2】 前記カルボン酸誘導体を分散する担体が、4.0℃以上20.0℃以下のガラス転移点を有する溶媒可溶性高分子材料であることを特徴とする請求項1の非線形光学素子。

【請求項3】 上記カルボン酸誘導体を担持する担体の膜厚方向に双極子モーメントを配向するに際し、担体を4.0℃以上20.0℃以下の温度に維持し、膜厚方向に直流電界を印加することを特徴とする配向非線形光学素子の製造方法。

【請求項4】 上記直流電界の印加が、電極と電極との間に上記カルボン酸誘導体を含有する担体を置き、両電極間にニコナ放電を生じさせ、一方の電極に面した担体側を帶電させることを特徴とする請求項3の非線形光学素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光情報伝送材料、光記録技術分野における短波長変換、パラメトリック発振、屈折率変化を主とした非線形光学素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機材料の非線形光学特性が既存の無機化合物に比べて大きいことが近年知られてきた。非線形光学効果とは、例えばレーザーのような強い光電場を物質に印加した時、その物質の電気分極応答が印加電場の大きさの一次に比例する関係から、その大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

【0003】 二次の非線形光学には、入射光の波長を1/2の波長に変換する第二高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換するパラメトリック発振、逆に

\*されるように含有されてる配向非線形光学素子において、当該化合物が下記一般式<sup>1</sup>。

## (化1)



2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二<sup>2</sup> 次光混台などがある。

【0004】 これらの諸特性から、大きな技術発展が期待される光データン光情報処理や、光通信に用いられる光スイッチ、光メモリー、あるいは、光情報記憶素子として使用される可能性が高い。特に近年光記録分野では、記録符号の読み取り、あるいは書き込みの波長の短波長化が、高密度の記録を行う上で強く要望されるようになってきた。操作性、簡便性の観点から半導体レーザーが主として用いられてきているが、既存の半導体材料の組合せでは、一般に6.30 nmより短い波長の発光を生起することは困難であると言われている。この観点から、ここに述べた二次の非線形光学特性を利用して、第二高調波発生により、紫外領域に近い青色発光の材料が詳しく述べて検討され、二オブ酸リチウム、KTnP、BBOに代表される無機材料での応用が積極的に研究されている。しかしながら、このような状態での波長変換の操作は、結晶の複屈折を利用した位相整合条件を満足した時にのみ、活性が高くなるという現象であり、この条件を揃えるための、空間配置の決定など、非常に複雑な操作が必要であり、かつ外部温度、湿度により複屈折の挙動が変化することも多い、実用上問題が多い。

【0005】 本発明で問題とする二次の非線形光学特性は3階のテンソルであるので、分子または結晶で対称中心が存在すると頭在化しない。この理由のために、有機物の分子レベルでは大きな非線形光学効果を発現する構造を有している場合でも、实用形態として第2高調波発生を用いるために結晶、あるいは、固体状にしたときに、固体化の段階で反転対称性の構造が優先的に形成されたために光学素子として非線形光学効果が発現されないという問題が発生することが多かった。

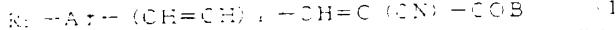
【0006】 一般に第2高調波発生能は、分子内の分極が大きくかつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、このように分極を増大させると固体化の際に分子の配向がその分極を打ち消し合うように空間的に安定化し、結果として二次の非線形光学特性が発現しない。かかる観点から、分子1ヶの双極子モーメントの活性を固体状の集合体でも残存させるために各種の工夫がなされているが、この高次の結晶構造の配向を人工的に制御することは難しく、非線形光学材料として過去に検討された特殊な材料に限定されるのが実情である。

【0007】 特に、分極の大きな働きが期待されるカルボン酸は、周知通り2分子のカルボン酸同士がか素結合で安定化することが知られており、この配置をとるた

3

めにカルボン酸類はそこまでは三次の非線形光学活性になることはない、高度の手極性を利用した機能素子として用いるための大きな障害にならざつことが多かった。このような問題点を克服するために鉛系検討を進めた結果、電界を印加することでカルボン酸を主成分とする非線形光学材料分子の配向を制御することが認められ、本発明に到達したものである。

【0005】即ち本発明は、非線形光学特性を有するカルボン酸。



【0011】〔但しAは、0.1または2を表す。A: R<sub>1</sub>-CO-NH-R<sub>2</sub>で表されるアミノ基及び、そのハロゲン化水素基、R<sub>1</sub>-CO-O-で表されるエーテル基、R<sub>1</sub>-S-で表されるチオエーテル基、シアノ基、-COC(=O)R<sub>1</sub>または-O-C(=O)R<sub>1</sub>で表されるエカルボニル基、-C(=O)NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、-NR<sub>1</sub>C(=O)R<sub>2</sub>で表されるアミド基、-R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>で表される炭化水素基(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数1～8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す)から選ばれる官能基であり、Bは、-C(H)-、-O-R<sub>1</sub>、-NR<sub>1</sub>CO-R<sub>2</sub>で表されるカルボン酸並びに、アミド、エカルボニルの官能基である。(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ、同一または異なり、炭素数1から炭素数12の1価の炭化水素基を表す〕で表されるカルボン酸誘導体である。

【0012】かかる材料の合成については、例えば、特開平3-245230号公報(平成1年9月29日公開)に示されるように、芳香族アルデヒドと活性メチレン化合物との反応で得られるヒューシゾノアクリル酸化合物が該当する。カルボン酸誘導体は、酸の水素結合のために結晶化する際に対称に配置した構造となるために、一般的に結晶化されたものは二次の非線形光学特性は発現しない。従って、この酸を単純に以下に述べるポリマー担持体に溶融、分子分散させただけでは、二次の非線形光学特性を期待できない。

【0013】これらのカルボン酸誘導体類は、一般に高分子材料に溶解、または分散される。このカルボン酸を担持する材料としては、そのガラス転移点が40℃以上200℃以下であることが好ましい。

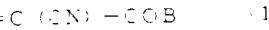
【0014】かかる温度よりも低いガラス転移点のポリマーを用いると、室温でもポリマーが動きやすいため、溶解されたカルボン酸誘導体も動きやすく、一旦配向された分子の配向安定性が悪く時間と共に乱雑な配向に戻り、非線形光学現象の極端な減衰が生起する。一方、200℃以上のガラス転移点を有するポリマーを用いると、カルボン酸誘導体を溶解、分散させるとときに高温度で実施することが必要となり、その際非線形光学特性を発現するカルボン酸材の一部が、分解、化学変性を発生することがあり、本来的に材料の変質の発生により、非線形光学特性が顕在化しないことが多く、好ましくない。

\*カルボン酸の双極子モーメントで印加し、該材料を拘束する担体の膜厚方向に配向されることを特徴とする配向非線形光学素子に関するものである。

【0015】ここで述べる非線形光学特性を有するカルボン酸誘導体としては、下記一般式(1)

(0010)

(化1)



【0015】従って担体として用いられるポリマーは上記のような熱的性を有すると共に、担体の機能として、前記カルボン酸誘導体を均一に溶解、分子レベルで分散させることができることが必須であり、かかる目的のためには、カルボン酸誘導体を溶解する溶媒にポリマーも均一溶解することが好ましい。かかる、担持体材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、らのポリメタクリレート、ポリアクリレート類、ポリスチレン、ポリスチレン-マレイン酸無水物共重合体、ポリアクリルアミドスチレン等のポリスチレン誘導体類、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、等のハロゲン含有ポリオレフィン類等を挙げることができるが、透明性、製膜安定性の観点から、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、らのポリメタクリレート、ポリアクリレート類が好ましく用いられる。

【0016】非線形光学活性のカルボン酸誘導体の双極子モーメントの方向をポリマー担持体の膜厚方向に配向する方法としては、直流電場の印加が好ましいが、この高電場の印加方法としては、ポリマー担持体が効率的に帶電すればよく、各種の方法が考えられるが、コロナ放電による方法を用いると容易に達成することが可能となる。コロナ放電とは、図1に示した通り平板状電極1-5と針状電極1-2との間に、直流電源1-1により高電圧、例えば1KV以上、好ましくは5～12KVの電圧を印加して、コロナ放電を発生させ、該ポリマー担持体1-3を帯電させるものである。

【0017】この時の現象としては、空気中の分子がイオン化して、平板電極の方向にイオンが飛翔し、結果的にポリマー担持体にイオンが多量蓄積され、上部電極とポリマー担持体表面とが電位が等しくなるまで放電が継続することになる。この間、担持体表面1-3と平板電極1-5の間には、印加した電位差が生じており、担持体中の非線形光学材料のカルボン酸誘導体は電場と平行にその双極子モーメントが保持されることになる。即ち、ポリマー担持体膜厚方向に、配向が揃う所になる。

【0018】このようなポリマーを担体として、コロナ放電により有機分子の配向を揃え、対称中心を崩して第二高調波発生を行っている例として、デスバースレッド

—1 (Disperse Red 1) と呼ばれるアゾ系色素での例、  
ルーニトロアニリンの例がある。それらは例えば、雑誌  
オブトロニクス（1989年）、3号、128頁に記載  
し、雑誌「高分子非線形光学材料」、あるいは、  
雑誌の PLUS E (1989年) 12月号、129頁に記載  
の在り本啓全の「ボリマーの光導波路への応用」等に  
詳説されている。

【0019】この二極子放電においては、一方の極は、  
必ずしも針状である必要性がなく、線状でもここに示した  
目的に合致するもので、むしろボリマー担持体に均等  
な電場の印加が効果的に発現するために、より星ましい  
場合もある。

【0020】分子の配向の確認は、上記ニコナ放電した  
ボリマー担持体を回転させながら、入射光の偏光の方向  
を変化させて、二次の高調波を観測することでも確認でき  
るし、あるいは、電子スペクトルの測定を偏光の方向  
依存性を測定することで、確認できる。

【0021】以下、実施例により本発明を詳述する。

【0022】

【実施例1及び比較例1】非線形光学特性を有するカル  
ボン酸として、4-ジメチルアミノフェニル-2-シア  
ノベンタジエン酸塩酸塩を、オリメチルメタクリレート  
(ジェネラルサイエンス社) (相対重量比2.5:1.0  
0)と共に、メチルイソブチルケトンに溶解させ、これ  
を1分間3000回転のスピンドルで製膜し、膜厚  
1ミクロンの薄膜を、バイレックスガラス基板上に作成

した。こうぞうの基板を、図1に示すような半球電極の  
上に置き、片側の導体電極の下を皿のところに静置して  
9.5mJに加熱しながら、1.1KVの電界を印加した。この状態で  
電界印加時間は、2.5分でニコナ放電を行った。  
冷却後、このガラス基板を回転板に固定し、図2に  
示すような評価装置で入射角度を変化しながら、N2+  
YAGレーザーの1.06μmの波長の基本光を入射して、  
ボリマー担持体裏側から発光する波長0.53μmの第二  
高調波を測定した。この時、基本波に入射角度を回転さ  
せながら変化した時の、第二高調波発生の入射角度の依  
存性を測定したところ、図3に示すように、入射角度が  
大きくなるにつれて、その強度は増大し、90°での第二  
高調波発生が最大である傾向を示した。このことから、  
明らかに非線形光学材料の双極子の方向が、膜面に  
垂直に配列されていることが確認できた。

【0023】この第二高調波発生強度の大きさは5pW/V  
であった。

【0024】比較例として、ディスパース・レッド-1  
を対ボリマー重量比5:1.00として上記と同様に行  
ったところ、第二高調波発生強度は6pW/Vであった。

【0025】

【実施例2～6及び比較例2】実施例1と同様の実験を  
行い、いずれも第二高調波の発生が観測され、配向が確  
認された。

【0026】

【表1】

ポリマー：ポリメチルメタクリレート

実施例	カルボン酸誘導体	ポリマー・配向の有無	
		重量比	
2	4-ジメチルアミノフェニル -2-シアノベンタジエン酸 アリールエスチル	1.5	有り
3	6-フェニル-2-シアノ -ヘプタトリエン酸	1.0	有り
4	6-フェニル-2-シアノ -ヘプタトリエン酸 ベンジルアミド	1.0	有り
5	4-メトキシフェニル-2- シアノアクリル酸	1.0	有り
6	4-ジメチルアミノフェニル -2-シアノベンタジエン酸	2	有り
比較例 2	4-メトキシフェニル-2- シアノアクリル酸	1.0	(電界印加せず) 無し

## 【図面の簡単な説明】

【図1】コロナ放電の概略を示す。

【図2】測定評価装置の概略を示す。

【図3】ポリマーフィルムの第二高調波発生強度の入射  
角度依存性を示す。

【符号の説明】

1.1 高電圧電源

1.2 ワイラー

1.3 ポリマー

1.4 基板

1.5 平板電極

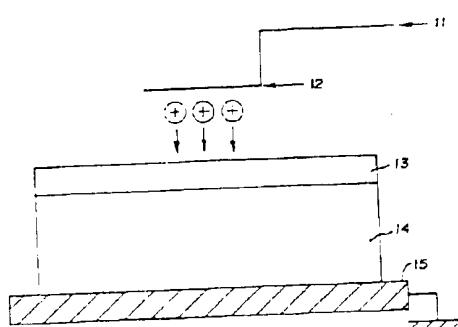
2.1 入射光源

3.0 2.2 ポリマー基板

2.3 回転ステージ

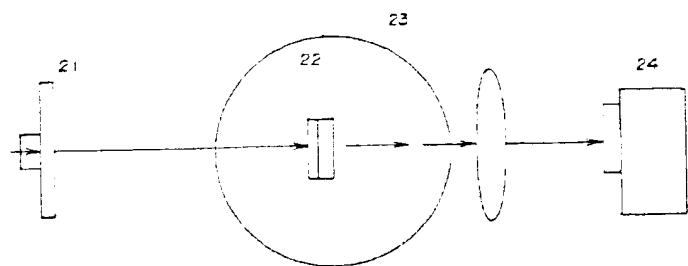
2.4 SHG検知器

【図1】



等温压  $\delta = 1.73206$

[図2]



[図3]

